



当代
杰出青年
科学文库

天然有机质及其 与污染物的相互作用

吴丰昌 等著



科学出版社
www.sciencep.com

0629
W770

当代杰出青年科学文库

天然有机质及其与污染物的 相互作用

吴丰昌 等 著

科学出版社

北 京

0629
W770

内 容 简 介

本书是湖泊生态环境系列书之一,是一部介绍湖泊水体中天然有机质及其与污染物相互作用机理方面的专著。全书共分9章,内容包括湖泊溶解有机质的时空分布特征,有机氮的分离方法及其稳定同位素示踪技术,腐殖质的色谱分离和表征,不同有机组分的化学结构及其环境行为差异特征,河流水体有机质的荧光特征及其与汞的作用机理,溶解有机质的荧光与相对分子质量之间的关系特征,有机质与污染物相互作用的紫外吸收和荧光滴定法对比研究,金属铜有机配位体的来源、化学结构和循环特征,有机质与多环芳烃的相互作用机理。本书对认识天然有机质在湖泊环境中的物理、化学和生物作用机理与效应具有重要的价值,对深入揭示水体养分循环与富营养化过程、污染物的环境行为、风险评估和环境管理也有十分重要的意义。

本书可供湖泊学、生态学、毒理学、环境科学与工程、生物地球化学和环境管理等相关领域的研究人员和管理人员、高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然有机质及其与污染物的相互作用 / 吴丰昌等著. —北京: 科学出版社, 2010

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 978-7-03-026093-2

I. 天… II. 吴… III. 天然有机化合物-研究 IV. 0629

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 211566 号

责任编辑: 罗 吉 王国华 / 责任校对: 张怡君

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年1月第 一 版 开本 787×1092 1/16

2010年1月第一次印刷 印张: 20 1/4

印数: 1—1 500 字数: 475 000

定价: 70.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

天然有机质是湖泊水体的重要化学组分，是一类组成和结构十分复杂、物理上不均一的有机混合物；来自动植物体的分解残体，与生物活动密切相关，包括部分人为污染源。有机质在湖泊水生系统的物理、化学和生物过程中发挥着极其重要的作用：①有机质是生态系统中能量与物质循环的重要途径，与生态系统的各个重要环节密切相关，是各种养分（碳、氮、磷和硅）循环的关键环节，是异养型微生物所需能源的主要提供者，是水体各种物理化学条件（溶解氧、pH 和酸碱度）、光合作用和水汽交换等的重要影响因素。②有机质是水体化学需氧量和生物需氧量的主要贡献者，是目前水环境质量评价的重要参数，与水体色、泽、味密切相关。③有机质是环境污染物的重要络合剂或吸附剂，对各种污染物的形态、毒性和生物有效性有重要的影响。在沉积物中，有机质是疏水性有机污染物的主要宿体；在水环境中，有机结合态是许多有毒亲生物金属离子的主要赋存形式。④有机质是各种环境工程技术的选择、效率和评价等的重要影响因素；是饮用水水处理过程的去除对象，直接关系到饮用水处理工艺的设计和消毒副产品的形成。所以，天然有机质相关研究不仅是湖泊科学和环境污染控制实践研究中的重要问题，而且是目前环境科学、生态学、毒理学、环境立法和政策管理研究共同关注的科学问题。

天然有机质化学组成比较复杂，研究难度较大。最早的研究开始于土壤腐殖酸和油田有机地球化学，重点关注它们的历史演变及其与土壤肥力、油气的关系。几十年来，环境问题的出现，特别是水体污染和富营养化问题的日趋严重，为天然有机质的研究赋予了全新的科学内涵。由于研究介质和关注出发点不同，长期以来，湖泊天然有机质在分析技术、手段和过程机理等方面的研究一直比较薄弱。2005 年天然有机质第一次作为特别专题被列入在美国召开的 Goldschmidt 国际会议。之后，环境地球化学和水环境等方面的国内、国际会议多次将“天然有机质及其与污染物相互作用”列入专题进行讨论。

本书是作者及其团队自 1998 年以来，在湖泊天然有机质及其与污染物相互作用方面的最新研究成果，有以下特点：①涉及我国百花湖、红枫湖、阿哈湖、太湖和滇池，及日本的琵琶湖和加拿大几个森林湖泊的对比研究；②在技术手段方面，除了借鉴原有的技术手段（元素分析、红外光谱和稳定同位素等）外，还采用了很多新的方法（荧光光谱、金属亲和离子色谱、体积排除色谱、紫外滴定、偏振法和超滤）；③金属包括 Hg 和 Cu，有机污染物涉及多环芳烃及药品和个人护肤品；④有机质涉及地表水和各种分离组分，以及常见的羧基和酚基之外的不同官能团。这些工作都表明湖泊水环境中天然有机质在影响微量金属和有机污染物的生物有效性、形态、毒理与生物地球化学循环上有重要作用。

本书共分 9 章：第 1 章由黎文和吴丰昌完成，介绍了有机质（溶解态有机碳和有机

氮)在百花湖和红枫湖的时空分布、循环规律和主要影响因素。第2章由王静、吴丰昌完成,介绍了溶解态有机氮的分离富集方法,以及氮同位素在湖泊内部有机质和氮生物地球化学循环方面的运用实例。第3章由吴丰昌、唐蕴、田上英一朗、Douglas Evans和Peter Dills完成,介绍了高效体积排除色谱法和固定金属离子亲和色谱法在有机质和腐殖质的分离富集方面的运用实例。第4章由王立英和吴丰昌、张润宇完成,介绍了不同有机组分分离富集技术,以及各组分的化学结构、循环特征、行为差异特征。第5章由傅平青、刘丛强和吴丰昌完成,详细介绍了河流水体溶解态有机质的荧光光谱特征及其与金属汞的相互作用机理。第6章由岳兰秀和吴丰昌完成,运用分子荧光光谱、高效液相体积排阻色谱、紫外吸收和荧光在线联合方法揭示了湖泊分子荧光特征和相对分子质量分布之间的关系。第7章由白英臣、唐蕴和吴丰昌完成,通过紫外吸收和荧光猝灭滴定法的对比研究,揭示了有机质与污染物的相互作用(Cu、Hg、药物残留)机理。第8章由吴丰昌、蔡玉蓉、Douglas Evans和Peter Dills、苏海磊、林樱完成,改进了固定金属离子亲和色谱,以金属铜、琵琶湖水体和河流为实例,研究了淡水水体及其不同相对分子质量组分中两类金属铜配位体的分离,并运用超滤、荧光猝灭滴定、氨基酸组成和三维荧光光谱等方法研究了这些组分的化学结构特征。第9章由梅毅、蔡玉蓉和吴丰昌完成,联合运用荧光猝灭滴定法和荧光偏振方法研究了不同有机组分与多环芳烃相互作用的差异性和结合机理。

感谢国家重点基础研究发展计划项目“湖泊水环境质量演变与水环境基准研究”(2008CB418200)和国家杰出青年科学基金项目“环境地球化学与生物地球化学”(40632011)等的资助。

吴丰昌

2009年8月23日于北京

目 录

前言

1 红枫湖和百花湖溶解态有机质的时空分布和循环特征	1
1.1 引言	1
1.1.1 湖泊水体 DOC 和 DON	1
1.1.2 湖泊 DOC 和 DON 的研究进展	3
1.2 淡水水体中 DOC 和 DON 的测定方法	6
1.2.1 DOC 和无机氮的测定	6
1.2.2 DON 测定方法研究	7
1.3 红枫湖和百花湖水体中 DOC 和 DON 的剖面特征和影响因素	12
1.3.1 DOC 和 DON 的组成和总体含量水平	12
1.3.2 DOC 和 DON 的剖面特征	21
1.3.3 无机氮的剖面特征	26
1.3.4 DOC 和 DON 剖面分布的影响因素	29
1.3.5 沉积物对水体 DOC 和 DON 分布的影响	29
1.4 红枫湖和百花湖水体中 DOC 和 DON 的季节变化与循环特征	30
1.4.1 DOC 和 DON 的季节变化	31
1.4.2 DOC 和 DON 季节性变化的影响因素	39
1.4.3 DOM 的循环特征	40
参考文献	44
2 湖泊溶解态有机氮的来源和循环特征：稳定同位素示踪	49
2.1 DON 同位素分析方法	49
2.1.1 水生态系统中 DON 同位素的测定方法及研究现状	49
2.1.2 DOM 的富集分离方法	51
2.1.3 超滤法富集分离水体中的 DOM 方法研究	54
2.1.4 低温旋转蒸发与渗析膜结合分离富集水体中的 DOM	62
2.1.5 小结	65
2.2 红枫湖和百花湖 PON 的循环特征	66
2.2.1 湖泊 POM 稳定氮同位素的研究现状	66
2.2.2 水样采集与样品前处理	68
2.2.3 红枫湖和百花湖 POM 的季节性变化显示其来源的差异	71
2.2.4 红枫湖热分层期 $\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}}$ 剖面变化特征及影响因素	74
2.3 红枫湖水体中有机氮的生物地球化学循环	78
2.3.1 水生态系统中有机氮的生物地球化学意义	78

2.3.2	水样采集与样品前处理	78
2.3.3	红枫湖水体的热分层及无机氮的变化	80
2.3.4	红枫湖水体中有机质含量及碳氮同位素的变化	86
2.3.5	红枫湖春季中上层水体强烈的硝化作用	89
2.3.6	红枫湖夏季下层水体的反硝化作用	92
2.3.7	冬季外源输入对湖泊内部氮循环的影响	93
2.3.8	小结	96
	参考文献	98
3	腐殖酸和富里酸的分离与化学结构特征	104
3.1	运用高效液相色谱法对自然水体中 HA 和 FA 的快速定量分析	104
3.1.1	实验和样品	105
3.1.2	结果和讨论	106
3.1.3	小结	112
3.2	FA 的固定金属离子亲和色谱法分离和表征	113
3.2.1	实验部分	113
3.2.2	结果和讨论	114
3.2.3	小结	120
	参考文献	121
4	湖泊水体不同有机组分的分离和环境行为差异性	124
4.1	水体 DOM 富集分离方法	124
4.1.1	水体 DOM 的分离方法概述	124
4.1.2	样品采集和分离	130
4.2	不同有机组分的化学结构特征	134
4.2.1	样品分析方法	135
4.2.2	不同有机组分的化学结构	137
4.3	有机组分与金属铜离子的相互作用	149
4.3.1	实验方法	150
4.3.2	不同有机组分与铜离子的相互作用	151
4.3.3	条件稳定常数与有机组分化学结构之间的关系	152
4.4	红枫湖不同有机组分氯化活性的差异性	158
4.4.1	样品和分析方法	159
4.4.2	不同有机组分氯化活性	160
4.4.3	不同有机组分的氯化活性与化学结构之间的关系	161
	参考文献	162
5	有机质的荧光特征及其与金属汞的相互作用	169
5.1	引言	169
5.2	HA 三维荧光光谱特性	169
5.2.1	HA 荧光光谱特性的浓度效应	170

5.2.2	离子强度对荧光光谱的影响	171
5.2.3	溶液 pH 对 HA 荧光特性的影响	175
5.2.4	荧光峰比值 $r_{(A/B)}$	177
5.2.5	小结	177
5.3	城市河流中 DOM 的荧光特性——以贵阳市南明河为例	178
5.3.1	城市河流样品的采集	178
5.3.2	基本物理化学参数	179
5.3.3	荧光发射光谱	180
5.3.4	同步荧光光谱	181
5.3.5	3D-EEM	182
5.3.6	南明河 DOM 荧光强度与 DOC 的关系	185
5.3.7	荧光强度与正磷酸根、化学需氧量和铵态氮的关系	187
5.3.8	小结	187
5.4	DOM 与金属离子的相互作用	188
5.4.1	作用机理	188
5.4.2	研究方法	189
5.4.3	相互作用模型	189
5.4.4	相互作用对重金属水环境行为的影响	191
5.4.5	小结	192
5.5	DOM-汞的相互作用	193
5.5.1	样品采集与处理	193
5.5.2	DOM-汞相互作用实验结果与讨论	194
5.5.3	小结	198
	参考文献	199
6	湖泊天然溶解有机质的分子荧光特征与相对分子质量分布的关系	205
6.1	引言	205
6.2	样品及实验方法	206
6.2.1	样品采集	206
6.2.2	实验方法	206
6.3	结果与讨论	207
6.3.1	3D-EEM 特征	207
6.3.2	不同紫外吸收检测波长对有机质相对分子质量估算的影响	209
6.3.3	不同类型荧光物质的相对分子质量分布特征	210
6.4	结论	213
	参考文献	213
7	紫外吸收和荧光猝灭滴定法对比研究溶解有机质与污染物的相互作用	215
7.1	有机质与污染物的相互作用概述	215
7.1.1	有机质和污染物相互作用的研究方法	215

7.1.2	有机质与污染物的结合强度	218
7.1.3	理论模型	219
7.2	有机质与铜、汞离子的相互作用	222
7.2.1	有机质和铜离子的相互作用	222
7.2.2	有机质与汞离子的相互作用	228
7.3	有机质与 CBZ 的相互作用	234
7.3.1	材料和方法	235
7.3.2	样品采集与处理	235
7.3.3	结果和讨论	237
7.3.4	酸碱度和 Cu^{2+} 对 HS-CBZ 体系的影响	241
7.3.5	DOM 对水环境中 CBZ 归宿的影响	242
	参考文献	243
8	湖泊金属铜有机配位体的分离与化学结构特征	246
8.1	河流中金属铜有机配位体的分离和表征	246
8.1.1	实验材料和方法	247
8.1.2	结果和讨论	249
8.2	湖泊水体金属铜有机配位体的相对分子质量分布和荧光特征	258
8.2.1	概述	258
8.2.2	方法和材料	258
8.2.3	结果和讨论	260
8.2.4	小结和意义	267
	参考文献	268
9	天然有机质与有机污染物的相互作用	272
9.1	引言	272
9.1.1	有机质与 HOCs 的相互作用	272
9.1.2	水化学参数对 DOM 分子构型的影响	274
9.2	DOM 光谱特征	275
9.2.1	样品与分析方法	275
9.2.2	有机质的荧光光谱特征	276
9.2.3	浓度效应对 HS 分子构型的影响	276
9.2.4	离子强度对 HS 分子构型的影响	278
9.2.5	pH 对 HS 分子构型的影响	279
9.3	不同有机组分与 PAHs 相互作用的荧光猝灭滴定法研究	281
9.3.1	样品和标样的选择	282
9.3.2	荧光光谱及荧光强度测量	282
9.3.3	研究方法的选择	283
9.3.4	不同有机组分与 PAHs 之间相互作用的差异	285
9.3.5	芘、菲和蒽的分配系数	289

9.3.6 有机组分化学结构对分配系数的影响	291
9.3.7 水化学要素对分配系数的影响	294
9.3.8 NOM对有机污染物行为的影响	297
9.4 不同有机组分与蒽相互作用的荧光偏振法研究	298
9.4.1 概述	298
9.4.2 实验方法	299
9.4.3 荧光偏振原理	300
9.4.4 NOM与蒽相互作用	301
9.4.5 有机组分与蒽相互作用的条件稳定常数	301
参考文献	302
词汇索引	308

1 红枫湖和百花湖溶解态有机质的时空分布和循环特征

1.1 引言

碳和氮是湖泊溶解态有机质 (dissolved organic matter, DOM) 的重要化学组分, 是水生态系统中重要的营养元素。一般用溶解态有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 和溶解态有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON) 来研究和表征溶解有机质。对湖泊 DOC 和 DON 的时空分布研究有助于理解 DOM 在湖泊水生态系统中的作用和功能, 也有助于对湖泊碳和氮生物地球化学循环过程的认识。

1.1.1 湖泊水体 DOC 和 DON

DOC 和 DON 即 DOM 中所含的碳和氮。碳和氮是有机质的主要组成元素之一。因此, 经常用 DOC 的含量来表征 DOM 的相对含量。DOM 是天然水体中的常见组分, 通常将能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的有机质定义为 DOM。但从化学的角度, DOM 可分为两部分: 真溶解态 ($<5\ \text{kDa}$) 和胶体态 ($5\ \text{kDa}$ 至 $0.45\ \mu\text{m}$)。不同相对分子质量大小的 DOM 其地球化学行为也会有所不同。

从 DOM 的化合物组成来看, 可将其分为难降解和易降解两部分。难降解部分称为腐殖质 (包括腐殖酸和富里酸), 以碳计, 它们可占 DOM 的 $40\%\sim 80\%$ (质量分数) (Kitis et al., 2001)。图 1-1 为推测的腐殖质分子的典型化学结构模型, 可见它们的主要化学结构是苯环和杂环, 不易降解。易降解的部分包括糖类 (碳水化合物)、蛋白质、肽、氨基酸和小分子的有机酸等 (Hama and Handa, 1983)。在淡水水体中糖类可占 DOM 的 $1\%\sim 30\%$, 氨基酸可占 DOM 的 $1\%\sim 3\%$ (Thurman, 1985)。表 1-1 为日本一个富营养化湖泊水体中几个典型组分的含量及其所占比例。

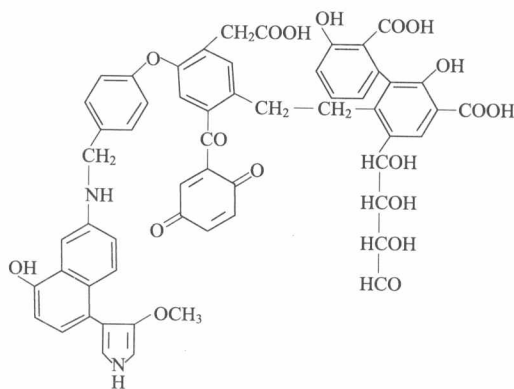


图 1-1 腐殖质分子的典型化学结构模型
(van Loon and Duffy, 2000)

表 1-1 日本 Suwa 湖 DOM 各组分的含量及占整体 DOC 的比例（以碳计）
(Hama and Handa, 1983)

组分名称	含 量	占 DOC 的比例/%
DOC	1.4~3.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
溶解性糖类	0.18~0.97 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	22*
溶解性蛋白质	100~200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	9.8*

* 表示平均值。

有机质含 C、H、N、O、S 等元素，其中腐殖质部分的元素组成见表 1-2。可见碳和氮均是腐殖质的主要组成元素之一，碳、氮元素可分布在环上和链上。有机质中的氮多数以氨基化合物的形式（ $-\text{NH}_2$ ）存在（McCarthy et al., 1997），少数以杂环氮化合物的形式存在。在易降解的有机质部分中，氮元素的含量要更高。可见碳是有机质的骨架元素，其质量通常占有有机质的一半以上（Parks and Barker, 1997; Kim et al., 2000）。而碳、氮元素之间的比例关系还包含着有机质的来源、组成及其所经历的生物地球化学过程等的信息。腐殖质的 C/N 平均为 50/1。按来源和气候的不同，天然水体中总有机碳的浓度范围为 $83 \sim 3333 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （Thurman, 1985），DON 的浓度最高可达到 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （Badr et al., 2003），不同水体中 DON 的含量见图 1-2。从氮

表 1-2 腐殖质的元素组成（McKnight and Aiken, 1998; van Loon and Duffy, 2000）

腐殖质组成（质量分数）/%						C/N	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
C	O	H	N	S	灰分		
45~60	25~45	4~7	1.5~4	0~0.80	0.5~15	25~40	-33.1~-22.5

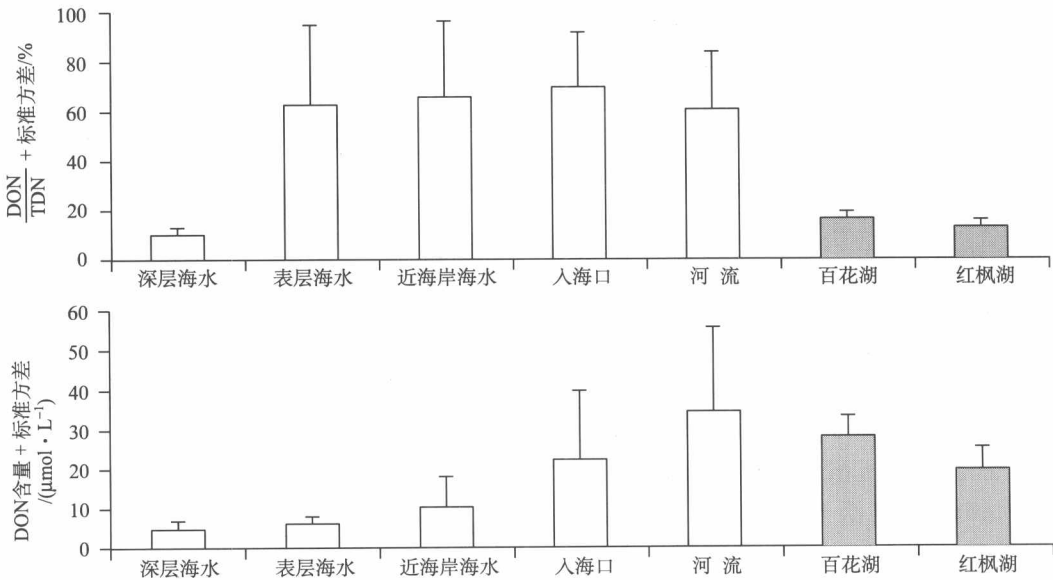


图 1-2 不同水体中 DON 的含量及其占溶解态总氮（TDN）的比例（Bronk, 2002; 黎文, 2006）

的角度来看,溶解性可水解氨基酸占 DON 的比例最多也不到 25%,尿素最多可占 10%。氨基糖、核酸、叶绿素及其他相关色素、胺类和维生素只是极小的部分 (Hopkinson and Qfuentes, 1993)。

根据湖泊水体中 DOC 的浓度来划分湖泊营养状况:贫营养, $1\sim 3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 中营养, $2\sim 4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 富营养, $3\sim 34\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Thurman, 1985)。河流 DOC 的平均含量为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kim et al., 2000), 海洋表层水 DOC 含量为 $0.6\sim 1.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 底层水含量为 $0.36\sim 0.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Skoog et al., 2001)。按照 Thurman 的划分标准,红枫湖为中营养湖泊,百花湖介于中富营养湖泊之间。以往的研究按照红枫湖和百花湖的营养元素水平、叶绿素和浮游生物状况划分两湖的营养水平,认为红枫湖为蓝、绿藻型的中-富营养性湖泊,百花湖在冬季处于中营养状态,夏季则处于中-富营养或富营养状态,与按照 DOC 水平划分的营养级别基本一致。

1.1.2 湖泊 DOC 和 DON 的研究进展

1.1.2.1 湖泊物质和能量循环与 DOM 关系密切

DOM 与全球生态环境问题,如全球变化、沙漠化、污染物的效应、水的质量及再利用密切相关 (Zsolnay, 2003)。具体到湖泊水体,由于有机质具有很强的反应活性和迁移活性,可以直接影响水体的酸碱度和溶解氧的循环,对水体中的微量金属离子和有机污染物的化学形态、迁移转化、毒性和生物有效性有重要影响。

DOM 含有大量带有羧基和酚羟基的物质,由于对酸沉降对陆地和水生生态系统具有影响,20 世纪 80 年代曾掀起过研究有机质酸碱特性的热潮。天然或人为产生的酸性物质的长期持续输入,使得许多河流、湖泊水体的碱度和 pH 降低。关于 DOM 对微量金属离子的影响,很早就有人注意到水体有机质含量与金属离子浓度之间具有一定的相关性。在富含有机质的河流中,铁、铝浓度与有机质浓度之间具有线性相关关系 (Perdue et al., 1976)。由于 DOM 含有大量的羧基和羟基等官能团,因此与金属离子存在较强的络合能力。对生物体而言,游离态 Cu 和 Zn 比有机络合态更具毒性。不过腐殖质-金属配位体可能代表着一种潜在的毒源,因为金属离子有机态和无机态之间的平衡随时可能被水体物理化学性质的改变而打破,而当有机质吸附到胶体或颗粒物上后,将会使它们的稳定性发生改变。有机质与无机(如金属离子)或有机(如杀虫剂)的污染物络合后能提高污染物溶于水的能力和在水中的迁移能力,但与有机质的络合会降低这些污染物的生物有效性 (Kitis et al., 2001)。

在以微生物活动为基础的水生生态系统食物网中,有机质是重要的能量和营养来源,对浮游植物和细菌的生物活动产生影响 (Salonen et al., 1992)。例如,12%~72%的 DON 能迅速被生物利用 (Stepanauskas et al., 1999a, b)。而一些与生物活动密切相关的有机质组分则对生态健康具有潜在的指示意义,如糖类 (Hayakawa, 2004)。糖醛酸是一种酸性多糖,由藻类、细菌在低营养、高金属离子浓度的压力情况下分泌,可成为水环境中重金属的解毒物质 (Hung et al., 2005)。同时,DOM 也是饮用水消毒过程中生成有毒副产物(如三卤代甲烷)的母质。

有机质本身为带弱负电荷的聚合物,因此水中的一些物理化学条件的变化将会影响到它们的物理化学性质。它们中的胶体部分由于电中和将发生絮凝,而溶解态部分可被吸附到这些沉淀的絮状物上或者金属的水化合物上并一起沉淀,在这一过程中有机质的疏水性部分会优先沉淀。湖泊水体中的一些溶质(如钙、锰、铁和铝)对于有机质转化的影响可能与生物作用和光分解作用的影响相当。在许多半干旱地区,与入湖河流相比,湖泊水体中的盐度较大,有机质可能发生聚合和沉淀作用。

由于湖泊水体中有机质对其他无机和有机污染物形态毒性、地球化学行为和生物有效性的影响,及其对水生生态系统物质和能量循环的影响,DOM在湖泊水生生态系统的研究中日益受到重视。而有机质对污染物的环境行为、效应及其对水质的影响程度与有机质的含量、组成、分布和循环规律有着密切的关系,因此,有必要对湖泊水体中DOM(主要是DOC和DON)的时空分布和循环进行系统的研究。

同时,有机质含有C、N、P、S等营养元素,是营养元素的储存库。浮游植物吸收无机营养元素后在生命活动中能释放有机质,有机质发生光降解等物理化学过程产生无机的营养盐,可以被细菌等微生物直接利用,这些过程都将有机质和无机营养盐联系起来,使得有机质和无机营养盐在复杂的生物地球化学循环过程中发生相互作用。例如,DOC的矿化占底层滞水层矿化的100%,也就是说滞水层的无机营养盐基本来自于有机碳(Houser et al., 2003)。DOM是水体中最大的有机碳库。而DON也是不同水体中有机氮库的重要组成,一般DON的浓度都超过了颗粒态有机氮(particle organic nitrogen, PON)的浓度。

内生的有机质富含脂肪链和营养元素,而陆源的则富含木质素,芳环结构多,所含的营养物质少(Mash et al., 2004)。湖泊水体有机质中可被树脂截留成分的C/N、核磁共振谱、稳定碳同位素、荧光光谱和紫外光谱、相对分子质量和木质素酚等都是识别有机质来源的有效手段。有机质在紫外波长为254 nm时的吸收除以DOC浓度被称作有机质SUVA值,它与芳香结构的浓度相关,低的SUVA值说明是内源的或者缺少陆源的有机质(Weishaar et al., 2003)。

湖泊水体中DON主要由水体内部的生物过程产生,包括浮游植物分泌细胞外液、 N_2 的固定、细菌的呼吸、病毒细胞的溶解、浮游动物的进食及其排泄物的降解,另外一个内源是沉积物的释放。外源则包括径流输入和大气沉降。有机碳汇包括光降解、生物降解和沉淀作用。在铝、铁和钙含量高的酸性湖中,沉淀作用是有机质向沉积物迁移的重要途径(Parks and Barker, 1997)。

1.1.2.2 存在的主要问题

水体中的DOC和DON基本代表了DOM的含量和特征,因此对其开展了广泛的研究。最主要的问题是DOC和DON的准确测定。

水体中有机氮的测定在方法上存在更大的困难。因为有机氮含量是由TDN差减溶解无机氮值获得。要获得准确的有机氮浓度,就必须先准确测定TDN浓度和各形态无机氮的浓度(包括 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+)。各无机氮浓度的测定方法相对成熟,主要是TDN的测定还没有公认的方法。总氮测定方法的研究可追溯到1909年(Putter,

1909), 但直至紫外光氧化法出现才真正建立起来 (Armstrong et al., 1966)。由于紫外光氧化法不能氧化一些难降解的有机化合物, 后来出现了用强的化学氧化剂过硫酸钾氧化的方法 (Koroleff, 1976)。后来发展了过硫酸钾氧化 (PO) 法, 这种方法沿用至今。高温催化氧化 (HTCO) 法具有样品需求体积小、测定快速和氧化效率高的优点。其原理是将水中的溶解性总氮转化为 NO , 再由化学发光检测器检测。但直到 20 世纪 90 年代高温催化氧化法才获得正确的结果, 其所测的结果与以前的湿氧化法测得的结果相近。由于 TDN 测定方法的多样性, 不同的实验室采用的方法也不尽相同。因此, 对于不同实验室得到的结果很难进行比较。一些科学家对不同种类总氮的测定方法以及不同实验室进行比较, 期望能建立起有机氮测定的标准方法。Bronk 等 (2000) 比较了三种 (PO、紫外氧化和 HTCO) 测定总氮的方法, 发现 PO 法与 HTCO 法测定的结果基本吻合, 但还是存在不能充分氧化的缺陷。Sharp 等 (2002) 报道了 24 个实验室测定 5 个相同样品中有机氮含量的结果, 发现两类方法测定的结果无显著差异, 但在湿化学氧化法中, 由镉柱还原法两次测定 NO_3^- 所带来的误差对有机氮结果的准确性产生了相当大的影响。目前在测定 DON 时一般采用 PO 法或 HTCO 法。

有机碳和有机氮的测定方法一直在改进, 对于有机质的研究也一直在开展。早期的方法测定的结果并非不正确, 早期对于它们的研究成果也可以用作参考和比较。关于湖泊水生态系统中有有机质的研究基本可概括为如下几个方面:

(1) 空间和时间分布。湖泊水体中有机碳和有机氮的时空分布研究开展得较早, 如垂向剖面分布和季节性变化 (Hama and Handa, 1983)^①, 但 DON 的剖面和季节性变化规律还在进行调查 (Kim et al., 2006), 这些结果有助于有机质循环的理解和模型的构建。

(2) DOM 的来源。目前虽然已经发展了一些研究湖泊水体有机质来源的手段, 但仍有一些未解决的问题, 特别是来源贡献的定量估算。

(3) 有机质在湖泊水体中的迁移转化过程。这方面的研究主要集中在有机质的矿化过程, 例如, 光化学氧化和生物过程、计算有机碳和有机氮的矿化率 (Charles et al., 1997)。有机质中难降解部分的光化学降解受到更多的关注。此外, 沉积物中的有机碳和有机氮与上覆水体的相互作用也受到关注。

(4) DOC 和 DON 的表征。目前一般是将有机质作为一个整体进行表征, 包括光谱 (荧光、红外和紫外等)、相对分子质量分布、核磁共振、元素比、络合或反应能力 (如与金属离子的络合能力和在消毒过程中生产卤代烃的能力), 以及将有机质用不同的方法分为几个组分后, 再对各组分进行表征。

尽管目前已对 DOM 开展了大量的研究, 但研究对象多为海洋, 关于湖泊水体中有有机质的研究相对较少。主要存在以下四个方面的问题:

(1) 有机质研究多集中于常见元素组分——DOC 上, 而对另一常见元素组分——DON 的报道很少, 主要表现为大量的关于湖泊有机碳的分布、动态变化和循环的研究, 但缺少相关的有机氮的数据, 从而缺乏相关 C/N 的变化信息。而碳和氮元素之间的比

^① Wetzel R G. 1972. The role of carbon in hard-water marl lakes. In: Likens G E. Nutrients and Eutrophication: The Limiting-Nutrient Controversy. Special Symposium, Vol. 1. Amer Soc Limnol Oceanogr. 84~97

例关系包含着其来源、组成及过程等方面的信息，是有机质的重要特征之一。

(2) 有机质在湖泊水体的时空分布特征的数据很少，有机质在湖泊内部的迁移转化过程还有待进一步的认识。

(3) 有机质与营养元素及湖泊水环境参数相结合的研究较少，而这些方面的结合可望为湖泊有机质的迁移转化主要影响因素提供信息，并为解释有机质源（汇）提供佐证，同时可对有机质与营养物质循环过程进行深入的探讨。

(4) 有机碳和有机氮的生物可利用性。目前仍不能准确测定湖泊水体中微生物转化和有机碳利用的速率，一些技术的发展可能会对这个问题的解决有帮助：准确测定有机碳，以便确定具生物活性的部分；用 ^{14}C 标记有机物，由此测定微生物的吸收和呼吸；借助批试验中细菌的生长理解微生物能利用有机碳的比例；利用有机碳带有的天然同位素可以计算水体有机碳的年龄（Hobbie, 1992）。

世界各国对本国湖泊有机质都开展了较为广泛的研究。日本在对湖泊水体中有机碳含量进行长期监测的过程中发现许多湖泊有机碳含量稳步上升（Imai et al., 2001），通过测定 Biwa 湖水中的其他一些参数，发现是一些难降解的有机质在湖体中累积。目前国内对湖泊水体中有机碳和有机氮的研究比较零散，不够全面系统。有一些湖泊水体中有机质荧光特征的研究，也有一些湖泊水体中有机碳浓度和分布特征的报道。湖泊中有机氮浓度和分布的研究还不多见。与国外相比，目前国内湖泊的研究普遍缺少有机碳和有机氮的数据。开展这方面的研究将对湖泊水体 DOM 浓度和分布情况有一个全面的了解，为湖泊的治理和管理提供数据。

本章以贵州红枫湖和百花湖为例，通过湖泊垂向剖面和季节性的采样，分析水体中 DOC 和 DON 的浓度，研究它们的时空分布规律和剖面分布的季节性变化；通过对无机氮和其他物理化学参数的对比分析，阐述有机质的迁移转化、循环特征和主要影响因素。

1.2 淡水水体中 DOC 和 DON 的测定方法

1.2.1 DOC 和无机氮的测定

DOC 的测定采用国际上通用的 HTCO 法。无机氮的测定采用国家标准。各分析项目的检测限及分析方法见表 1-3。

表 1-3 水样分析方法

分析项目	分析方法	检测限/(mg · L ⁻¹)	备注
pH	电极法	—	—
DO	碘量法	—	—
NO ₂ ⁻ -N	重氮偶合分光光度法	0.003	《水和废水监测分析方法》
NO ₃ ⁻ -N	液相色谱法	0.08	《水和废水监测分析方法》
NH ₄ ⁺ -N	靛酚蓝法	0.007	Koroleff, 1983
TDN	过硫酸钾消解紫外-分光光度法	0.05	《水和废水监测分析方法》
DOC	高温催化氧化法	0.2	所用仪器为 ELEMENTAR, high TOC II
DON	TDN 差减溶解无机氮	—	—

1.2.2 DON 测定方法研究

1.2.2.1 研究概况

近 20 年来,人们已经认识到一些水体中 DON 是 TDN 的主要组成部分,其所占比例可达到 90%以上 (Bronk, 2002)。在一些水体中还发现有机氮浓度与 NO_3^- 的浓度呈明显负相关 (Maita and Yanada, 1990),这反映出浮游植物将 NO_3^- 作为氮源吸收,而在生命活动中释放有机氮。一般认为能被生物利用的氮形态为 NO_3^- 和 NH_4^+ ;天然水体中 12%~72% 的有机氮 (如尿素、溶解的氨基酸) 能迅速被生物利用 (Stepanauskas et al., 1999a, b),这部分的周转时间为几小时到几周不等。因此,淡水中有有机氮的研究对揭示水体氮循环和水生生态过程等有重要作用。

如前所述,目前还没有公认可被优先采用的 TDN 含量的测定方法。在无机氮所占比例较大的情况下,有机氮测定的误差相对会较大,可以对水样预先进行渗析处理,去掉大部分的无机氮,使得水样中有机氮的比例增大,这样有机氮测定的误差将会减小,但这种方法也可能引起有机氮的损失。对于 NH_4^+ 含量占很大比例的样品 (如沉积物孔隙水),也可以采取加碱然后通入氮气赶走 NH_3 的办法,据报道,这种方法引起的有机氮损失为 $1\sim 2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,适用于有机氮含量较高的样品 (Burdige and Zheng, 1998)。

TDN 的测定方法主要分为两大类:一类为湿化学氧化法;另一类为高温催化氧化法。如 1.1 节所述,由于有机氮测定方法的多样性,不同的实验室采用的方法也不尽相同,因此对于不同实验室得到的结果很难进行比较。但这些研究方法均是针对海水,而对于淡水中 DON 的测定方法还没有过专门的研究。

目前国内关于湖泊中 DON 浓度和分布的研究还不多见,所采用的方法多是用过硫酸钾消解水样后测定总氮,然后减去无机氮得到有机氮,但并没有对方法本身的讨论,也没有给出误差范围。本章在测定湖泊水体中有机氮含量时,对测定方法进行了研究,以确保方法的可靠性。在此基础上,对红枫湖和百花湖水样的总氮含量和不同形态溶解态无机氮含量进行了测定,计算了有机氮含量测定的精密度,以便能在解释水体 TDN 浓度的分布和变化时提供误差范围。

1.2.2.2 实验部分

1) 实验方法

实验中所有用到的玻璃器皿均在 10% 盐酸中浸泡 12 小时,用去离子水清洗 3 遍,在 100℃ 烘干 2 小时。用来配备当日标准的玻璃器皿在使用前先用 10% 盐酸清洗,而后再用去离子水清洗 3 遍。

水样的采集见 1.3 节,无机氮的测定方法见 1.2.1 小节。分别用 PO 法和 HCO₃⁻ 测定溶解态总氮以进行对比:

(1) PO 法。主要测定步骤按《水和废水监测分析方法》第 4 版中的方法。方法原